

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 02 AUG 2000
WIPO PCT

EP 00/4368

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen:

199 24 895.8

Anmeldetag:

1. Juni 1999

Anmelder/Inhaber:

W.C. Heraeus GmbH & Co KG, Hanau/DE

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung einer cyanidfreien, für galvanische Gold-Bäder geeigneten Goldverbindungslösung

IPC:

C 25 D 3/48

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Anmeldung.

München, den 28. Juni 2000
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Hoiß

Patentanmeldung

W. C. Heraeus GmbH & Co. KG

**Verfahren zur Herstellung einer cyanidfreien, für galvanische
Gold-Bäder geeigneten Goldverbindungslösung**

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer cyanidfreien, für galvanische Gold-Bäder geeigneten Goldverbindungslösung, mit:
 - a) Umsetzung eines Cysteins und/oder Cysteinats mit einer Tetrachlorogoldsäure und/oder einem Tetrachlorogoldsalz in einem ersten wässrigen Medium.
 - b) Abtrennen des erhaltenen Niederschlags vom ersten wässrigen Medium und
 - c) Lösen des Niederschlags in einem zweiten wässrigen Medium bei Erhöhung des pH-Wertes auf 12,0 bis 14,0.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der abgetrennte Niederschlag chloridfrei gewaschen wird.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Mol-Verhältnis von Cystein/Cysteinat zur Tetrachlorogold-Verbindung 3:1 bis 10:1 beträgt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung bei einer Temperatur $T < +30^{\circ}\text{C}$ durchgeführt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß beim Lösen des Niederschlags der pH-Wert auf 13,5 erhöht wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Cysteinat L-Kaliumcysteinat verwendet wird.

7. Goldverbindungs Lösung, hergestellt nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6.
8. Verwendung einer nach einem der Ansprüche 1 bis 6 hergestellten Gold-Verbindungs Lösung als Precursor zur Herstellung von goldhaltigen Heterogen-Katalysatoren.
9. Verwendung einer nach einem der Ansprüche 1 bis 6 hergestellten Gold-Verbindungs Lösung als Precursor für die Oberflächentechnik.
10. Verwendung einer nach einem der Ansprüche 1 bis 6 hergestellten Gold-Verbindungs Lösung als galvanisches Goldbad.

• Patentanmeldung

W. G. Heraeus GmbH & Co. KG

**Verfahren zur Herstellung einer cyanidfreien, für galvanische
Gold-Bäder geeigneten Goldverbindungslösung**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer cyanidfreien, für galvanische Gold-Bäder geeigneten Goldverbindungslösung, eine entsprechende Goldverbindungslösung und deren Verwendungen.

Es ist seit langem bekannt, cyanidhaltige Goldverbindungslösungen als Bäder zur galvanischen Abscheidung bei der Vergoldung von Gegenständen zu verwenden. Aufgrund der hohen Toxizität der verwendeten Cyanidionen bzw. deren unter Umständen freigesetzten Cyanwasserstoffsäure ergeben sich erhebliche Sicherheitsprobleme bei der Durchführung der bekannten Verfahren.

Darüberhinaus sind aus dem Stand der Technik Goldverbindungslösungen für galvanische Bäder bekannt, die mit dem Nachteil behaftet sind, nach einer gewissen Zeit sich zu zersetzen; als typisches Beispiel sei eine Ammoniumdisulfitoaurat-Lösung genannt.

Aus dem vorgenannten ergibt sich das Problem, mit Hilfe eines neuartigen Verfahrens, einer neuartigen Goldverbindungslösung und entsprechenden Verwendungen die oben genannten Nachteile zumindest teilweise zu beseitigen. Das sich ergebende Problem liegt insbesondere darin, eine cyanidfreie, stabile und für galvanische Gold-Bäder geeignete Goldverbindungslösung bereitzustellen.

Dieses Problem wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren nach Anspruch 1, eine Goldverbindungslösung nach Anspruch 7 und durch Verwendung n nach den Ansprüchen 8 bis 10 gelöst.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird in einem ersten Schritt ein Cystein und/oder Cysteinate mit einer Tetrachloro-Goldsäure und/oder einem Tetrachloro-Goldsalz in einem ersten wäßrigen

Medium, insbesondere in Wasser, umgesetzt. Als Cysteinat können beispielsweise Kalium- oder Natriumcysteinat verwendet werden, während als Tetrachloro-Goldsalz z.B. Natrium- oder Kaliumtetrachloroaurat Verwendung finden können.

Anschließend wird in einem zweiten Schritt der erhaltene Niederschlag vom ersten wäßrigen Medium abgetrennt; dies kann beispielsweise durch mehrmaliges Zentrifugieren und Abdekantieren der überstehenden Flüssigkeit bewerkstelligt werden.

Schließlich wird der erhaltene Niederschlag in einem zweiten wäßrigen Medium, beispielsweise in Wasser, durch Zugabe beispielsweise einer Kaliumhydroxid-Lösung unter gleichzeitiger Erhöhung des pH-Wertes auf 12,0 bis 14,0 gelöst.

Die auf diese Art und Weise erhaltenen Goldverbindungslösungen sind unter Ausschluß von Licht und Luft für mehrere Wochen stabil und weisen ausgezeichnete Eigenschaften für galvanische Goldbäder auf.

In der Praxis haben sich die folgenden Ausgestaltungen bewährt und somit als vorteilhaft herausgestellt:

Der abgetrennte Niederschlag wird chloridfrei gewaschen.

Das Mol-Verhältnis von Cystein/Cysteinat zur Tetrachlorogold-Verbindung beträgt 3:1 bis 10:1. Erfahrungsgemäß ergibt das Mol-Verhältnis von 3:1 die höchsten Ausbeuten.

Die Umsetzung wird in vorteilhafter Weise bei einer Temperatur von $T < +30^{\circ}\text{C}$ durchgeführt, da bei höherer Temperatur Zersetzungerscheinungen der Gold-Verbindung zu beobachten sind.)

Weiterhin hat es sich in der Praxis als vorteilhaft herausgestellt, daß beim Lösen des Niederschlags der pH-Wert auf 13,5 erhöht (sehr stabile Lösungen) und als Cysteinat L-Kaliumcysteinat verwendet wird.

Die nach obigem Verfahren hergestellten Goldverbindungslösungen weisen die entsprechenden Eigenschaften auf.

Dies gilt naturgemäß auch für die entsprechenden Verwendungen, nämlich für solche, bei denen die hergestellten Goldverbindungslösungen als Precursor zur Herstellung von goldhaltigen Heterogen-Katalysatoren, als Precursor für die Oberflächentechnik oder als galvanische Goldbäder verwendet werden.

Das nachfolgende Beispiel dient zur Erläuterung der Erfindung.

L-Cystein / HAuCl₄-Lösung 3:1

30,557 g (0,272 mol) wäßrige KOH-Lösung (50%) werden abgewogen und in einem Becherglas mit 36 ml VEW (vollentsalztes Wasser) verdünnt. Zu dieser Lösung gibt man portionsweise 32,956 g (0,272 mol) L-Cystein. Eine leicht exotherme Reaktion findet statt. Es entsteht eine klare und farblose Lösung.

In ein zweites Becherglas (400 ml) werden 43,021 g (0,0906 mol) HAuCl₄-Lösung eingewogen und auf ein Volumen von 145 ml ergänzt. Zu der HAuCl₄-Lösung gibt man wäßrige KOH-Lösung (10%) bis ein pH-Wert von 6,1 erreicht ist (Verbrauch = 162 ml). Es entsteht eine rostrote klare Lösung.

Anschließend gibt man portionsweise die Goldchlorid-Lösung zu der Aminosäure-Salzlösung.

Der pH-Wert fällt während der gesamten Zugabe ständig ab. Am Anfang liegt eine klare farblose Lösung vor. Nach Zugabe von ca. 20 ml der Goldchlorid-Lösung wird die Lösung trüb. Bei weiterer Zugabe entsteht eine weiße Suspension, welche sich gegen Ende der Zugabe nach pastellgelb verfärbt.

Da die Reaktion exotherm verläuft, ist die Lösung während der kompletten Zugabe zu kühlen, so daß die Temperatur nicht mehr als + 20 °C beträgt.

Diese Suspension läßt man nun noch 1 ½ Stunden nachröhren. Sie ist etwas heller geworden, hat aber immer noch einen Gelbstich. Die Suspension wird anschließend mit Hilfe der Zentrifuge chloridfrei gewaschen.

Nachdem die Suspension chloridfrei ist, gibt man wäßrige KOH-Lösung (50%) dazu, bis zu einem pH-Wert von 13,5. Es wurde eine goldgelbe Lösung erhalten. Wegen der noch geringen Trübung der Lösung wurde diese über einen Zellulosefilter abfiltriert.

Nun wurde eine goldgelbe klare Lösung erhalten, die in eine Braunglasflasche abgefüllt und fest verschlossen wird.

Es wurden 551,487 g Au-Aminosäure-Lösung erhalten.

Der Au-Gehalt der Lösung beträgt 3,16% (Au-Ausbeute: 97,7 %).

Der Cl-Gehalt der Lösung liegt bei 17 ppm.

Die Lösung ist über Monate stabil.

Zusammenfassung

Es wird unter anderem ein Verfahren zur Herstellung einer cyanidfreien, für galvanische Gold-Bäder geeigneten Goldverbindungslösung vorgestellt, mit:

- a) Umsetzung eines Cysteins und/oder Cysteinats mit einer Tetrachlorogoldsäure und/oder einem Tetrachlorogoldsalz in einem ersten wäßrigen Medium,
- b) Abtrennen des erhaltenen Niederschlags vom ersten wäßrigen Medium und
- c) Lösen des Niederschlags in einem zweiten wäßrigen Medium bei Erhöhung des pH-Wertes auf 12,0 bis 14,0.